


Lead-free and cadmium-free glass compositions for glazing, enameling and decorating glass of glass-ceramics

Patent number: DE19721737
Publication date: 1998-11-12
Inventor: SIEBERS FRIEDRICH DR [DE]; BECKER OTTMAR DR [DE]; WEINBERG WALDEMAR DR [DE]; AUCHTER-KRUMMEL PETRA DR [DE]
Applicant: SCHOTT GLAS [DE]
Classification:
- **international:** C03C3/091; C03C3/083; C03C17/04; C03C10/14; C03C8/02
- **europaen:**
Application number: DE19971021737 19970524
Priority number(s): DE19971021737 19970524

Also published as:

 EP0879801 (A1)
US6043171 (A1)
JP11043352 (A)
EP0879801 (B1)

> is also enclosed

Abstract not available for DE19721737

Abstract of corresponding document: **US6043171**

The lead- and cadmium-free glass composition for glazing, enameling and decorating glass or glass-ceramic articles contains high quartz and/or keatite solid solution crystals as principal crystalline phases after crystallization and a low thermal expansion coefficient of less than $2 \times 10^{-6}/K$ at temperatures between 20 and 700 DEG C. This glass composition contains Li₂O, 0 to 5% by weight; Na₂O, 0 to 5% by weight; K₂O, less than 2% by weight; MgO, 0 to 3% by weight; CaO, 0 to 4% by weight; SrO, 0 to 4% by weight; BaO, 0 to 4% by weight; ZnO, 0 to 4% by weight; B₂O₃, 15 to 27% by weight; Al₂O₃, 10 to 20% by weight; SiO₂, 43 to 58% by weight; TiO₂, 0 to 3% by weight and ZrO₂, 0 to 4% by weight, Sb₂O₃, 0 to 2% by weight; F, 0 to 3% by weight in exchange for oxygen and up to 30% by weight of at least one inorganic pigment resistant to a burning-in temperature on the glass or the glass-ceramics. The sum total amount of Li₂O, Na₂O and K₂O must be from 1 to 10% by weight. An average bending tensile strength of a glass-ceramic or glass article completely coated with the glass composition after burning-in is greater than 30 MPa.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 197 21 737 C 1

21 Aktenzeichen: 197 21 737.0-45
22 Anmeldetag: 24. 5. 97
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 11. 98

51 Int. Cl.⁶:
C 03 C 3/091
C 03 C 3/083
C 03 C 17/04
C 03 C 10/14
C 03 C 8/02

DE 197 21 737 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

72 Erfinder:
Siebers, Friedrich, Dr., 55283 Nierstein, DE; Becker,
Ottmar, Dr., 63225 Langen, DE; Weinberg,
Waldemar, Dr., 55444 Seibersbach, DE;
Auchter-Krummel, Petra, Dr., 55578 Vendersheim,
DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	1 95 12 847 C1
DE	42 01 286 C2
DE	42 41 411 A1
US	54 47 891
US	53 26 728
EP	05 09 792 A2

54 Blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzung zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken sowie Verfahren zur Herstellung einer damit beschichteten Glaskeramik

57 Blei- und cadmiumfreies Glas zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase enthalten und eine niedrige Wärmeausdehnung von weniger als $2 \times 10^{-6}/K$ zwischen 20 und 700°C aufweisen, der Zusammensetzung (in Gew.-%) Li_2O 0-5, Na_2O 0-5, $K_2O < 2$, $\Sigma Li_2O + Na_2O + K_2O$ 1-10, MgO 0-3, CaO 0-4, SrO 0-4, BaO 0-4, ZnO 0-4, B_2O_3 15-27, Al_2O_3 10-20, SiO_2 43-58, TiO_2 0-3, ZrO_2 0-4, Sb_2O_3 0-2, F 0-3, im Austausch gegen Sauerstoff und mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes, wobei die mittlere Biegezugfestigkeit der vollflächig dekorierten Glaskeramiken nach dem Einbrand größer als 30 MPa ist.

DE 197 21 737 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase enthalten und sie betrifft das Verfahren zur Herstellung einer mit diesen Glaszusammensetzungen versehenen Glaskeramik.

Übliche Glaskeramiken enthalten Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase, die für den niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten verantwortlich sind. Je nach Kristallphase und Kristallgröße können solche Glaskeramiken transparent, transluzent oder opak vorliegen. Die Einfärbung über Farboxide wird je nach gewünschter Anwendung vorgenommen. Hauptsächliches Einsatzgebiet solcher Glaskeramiken mit niedriger Wärmedehnung sind temperaturwechselbeständige Laborgeräte, Kochgeschirre, Brandschutzgläser, Kaminsichtscheiben und besonders auch beheizbare Platten, z. B. Kochflächen.

Dekorüberzugsmassen werden im allgemeinen in die Kategorien "Glasuren" bzw. "Emails" eingeteilt. Die Glasuren bestehen in der Regel aus einem klaren oder eingefärbten Glas (Glasfluß), während Emails Überzugsmassen sind, die färbende, nichttransparente Materialien, wie Pigmente enthalten. Als Pigmente können farbige, anorganische Verbindungen verwendet werden. Hierbei dürfen die Pigmente üblicherweise vom Glasfluß nicht oder nur geringfügig angegriffen werden.

Glasuren und Emails werden auch zum Beschichten und Veredeln von Glaskeramiken eingesetzt. Großflächige Beschichtungen dienen oft dem Schutz, der Abdeckung oder zur Erzielung eines gewünschten Aussehens. Dekorationen werden eingesetzt für Beschriftungen, zur Erzielung eines gewünschten Designs oder auch zur Unterstützung bestimmter technischer Funktionen etwa im Fall von Display-Fenstern oder der Markierung von Kochzonen.

Die Glasur oder das Email wird bei Temperaturen, die unterhalb des Erweichungspunktes des zu beschichtenden Gegenstandes liegen, eingebrannt, wobei die jeweilige Glaszusammensetzung der Glasur bzw. des Emails aufschmilzt und sich stabil mit der Oberfläche des Gegenstandes verbindet. Die Einbrenntemperaturen liegen in der Regel unterhalb des Erweichungspunktes des zu beschichtenden Gegenstandes, damit keine unkontrollierte Verformung auftreten kann. Der Brand dient auch der Verflüchtigung organischer Hilfsstoffe, die z. B. als Suspendermittel für den Auftrag der Glasur bzw. des Emails eingesetzt werden.

Bei einer Beschichtung von Glaskeramiken oder Gläsern mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich von ca. $4 \times 10^{-6}/K$ und größer ist es möglich, Glasuren oder Emails mit angepaßten Wärmeausdehnungskoeffizienten zu finden. Dabei wird nach dem Stand der Technik angestrebt, daß die Dekorüberzüge einen geringfügig niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweisen, als der zu beschichtende Gegenstand. Dadurch soll gewährleistet werden, daß die Glasur oder das Email beim Abkühlen nach dem Einbrand unter Druckspannung gerät und somit auf die Eigenschaften des Substrats keine negative, insbesondere die Festigkeit reduzierende Wirkung ausübt. Bei nichtangepaßten Wärmeausdehnungskoeffizienten werden sich beim Abkühlen Spannungen zwischen Dekorüberzug und Substrat ausbilden, wodurch Craquelles oder Risse entstehen, die bis in das Substratmaterial einlaufen können. Durch die Fehlanpassung werden die hervorgerufenen Spannungen die Haftfestigkeit verschlechtern. Bei größerer Fehlanpassung können die Dekorüberzüge sofort oder im Laufe der Zeit während des Gebrauchs vom Substrat abplatzen.

Probleme ergaben sich bisher bei der Glasur- bzw. Email-Dekoration von Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung auf Basis von Hochquarz- oder Keatit-Mischkristallen, die durch thermische Behandlung, der sogenannten Keramisierung, eines geeigneten Ausgangsglases hergestellt werden. Solche Glaskeramiken zeichnen sich durch eine Wärmeausdehnung von kleiner $2 \times 10^{-6}/K$ im Temperaturbereich zwischen 20 und $700^{\circ}C$ aus. Unter Berücksichtigung des Erweichungspunktes und der thermischen Beständigkeit dieser Glaskeramiken wird die Dekoration üblicherweise bei Temperaturen unter $1200^{\circ}C$ erfolgen. Bei den Glaskeramiken wird das Einbrennen der Glasur bzw. des Emails vorzugsweise während des Keramisierungsprozesses durchgeführt, d. h. die Dekorüberzüge werden auf das Grünglas aufgebracht und während der Keramisierung eingebrannt. Für solche Glaskeramiken mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten sind bisher keine wirtschaftlich herstellbaren Dekorüberzüge mit angepaßtem Wärmeausdehnungskoeffizienten verfügbar. Man hat auf verschiedenen Wegen versucht, dieses Problem der Fehlanpassung zu lösen, um das Auftreten gravierender Nachteile bei den gewünschten Eigenschaften zu umgehen.

Insbesondere bei vollflächigen Beschichtungen oder dichten Dekorierungen tritt die Erniedrigung der Biegezugfestigkeit als gravierender Nachteil zutage. Die Erniedrigung der Biegezugfestigkeit beruht zum einen auf der infolge der Fehlanpassung unvermeidlichen Ausbildung von Spannungen zwischen Dekor und Substrat und zum anderen darauf, daß für die Haftung des Dekors auf dem Substrat eine gewisse Anlösung des Substrats durch das Dekor und die Ausbildung einer Reaktionsschicht erforderlich ist. Es ist möglich, dieses Problem der Erniedrigung der Biegezugfestigkeit durch eine sehr leichte Dekorierung zu umgehen, jedoch sind damit vollflächige Beschichtungen zur Erzielung eines Schutzes oder dichtere Dekorierungen als Designausführung nicht möglich. Für eine ausreichende Biegezugfestigkeit beim Handling, Einbau und späteren Gebrauch der dekorierten Glaskeramiken wird eine mittlere Biegezugfestigkeit größer als 30 MPa als notwendig angesehen.

Beispielsweise durch Aufbringen von Dekorüberzügen mit geringen Schichtdicken können die resultierenden Spannungen auch bei Fehlanpassungen der Wärmeausdehnungskoeffizienten verringert werden. Dies bedeutet aber auch, daß die Farbwirkung (Deckkraft, Farbeindruck) sowie die Schutzwirkung erheblich eingeschränkt werden können.

Bisher zum Überzug und/oder zur Dekoration von Glaskeramiken mit niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten verwendete Glasuren und Emails enthalten häufig Blei und z. T. auch Cadmium. Neben seiner günstigen Wirkung hinsichtlich einer Erniedrigung der Einbrenntemperaturen erlaubt es die Verwendung von Blei und Cadmium gut haftende Dekorüberzüge zu realisieren, obwohl der Wärmeausdehnungskoeffizient in der Größenordnung von $5 \times 10^{-6}/K$ bis sogar $10 \times 10^{-6}/K$ liegt. Die Ursache, warum diese Fehlanpassungen zwischen Dekorüberzug und Glaskeramik-Substrate ohne Schaden toleriert werden, wird der Plastizität bleihaltiger Flüsse zugeschrieben. Zusätze aus Blei und Cadmium sind darüber hinaus günstig für die Festigkeit dekorierte Glaskeramiken und verleihen den Glasflüssen und Emails eine vergleichsweise gute chemische Beständigkeit gegenüber schwachen Säuren und Basen, wie sie im Haushalt oder auch

der Industrie als Reinigungsmittel eingesetzt werden oder in Lebensmitteln vorkommen.

Trotz dieser günstigen Eigenschaften bleihaltiger Beschichtungen dürfen Glasuren und Emails heute wegen der ungünstigen toxikologischen Eigenschaften von Blei und Cadmium diese Elemente nicht mehr enthalten. In der Literatur sind daher bereits verschiedene Wege vorgeschlagen worden, um Glaskeramiken mit niedriger Wärmeausdehnung ohne die Verwendung von Blei- oder Cadmiumverbindungen zu beschichten.

In der deutschen DE 42 41 411 A1 wird versucht, das Problem der Fehlanpassung zwischen Glaskeramik-Substrat und Dekorschicht durch Zusatz von chemisch inerten, optisch inaktiven, elastischen anorganischen Stoffen zu lösen. Solche Zusätze bestehen z. B. aus Glimmerplättchen, die dem Dekorüberzug eine gewisse Plastizität verleihen. Durch diese Zusätze sind haftfeste und abriebarme Dekorüberzüge realisierbar. Nachteilig ist die aufwendigere Herstellung der Dekorüberzüge, sowie eine nicht immer gewünschte Beeinflussung von Farbton und Reflexion der Überzüge.

Aus der deutschen DE 42 01 286 C2 ist die Verwendung von blei- und cadmiumfreien Glaszusammensetzungen zum Glasieren und Emaillieren von Gläsern und Glaskeramiken mit einer Wärmeausdehnung von weniger als $5,0 \times 10^{-6}/K$ bekannt. Die vorgeschlagenen Zusammensetzungen enthalten Li_2O 0–12 Gew.-%, MgO 0–10 Gew.-%, CaO 3–18 Gew.-%, B_2O_3 5–25 Gew.-%, Al_2O_3 3–18 Gew.-%, Na_2O 3–18 Gew.-%, K_2O 3–18 Gew.-%, BaO 0–12 Gew.-%, SiO_2 25–55 Gew.-%, TiO_2 0–5 Gew.-% und ZrO_2 0–3 Gew.-%. Die relativ hohen Gehalte an Alkalien und Erdalkalien, hier besonders K_2O und CaO , gestatten es, Dekorüberzüge mit guter Haftfestigkeit zu realisieren. Nachteilig sind die hohen Alkali- und Erdalkali-Gehalte für die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren und im Hinblick auf die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken.

Die US-PS 5,326,728 beansprucht eine bleifreie Fritte mit SiO_2 35–50 Gew.-%, B_2O_3 23–30 Gew.-%, Al_2O_3 10–22 Gew.-%, Li_2O 1–3 Gew.-%, Na_2O 0–3 Gew.-%, K_2O 2–5 Gew.-%, CaO 1–5 Gew.-%, TiO_2 0–2 Gew.-% und ZrO_2 0–5 Gew.-%, wobei die Summe $Li_2O + Na_2O + K_2O$ kleiner 8 Gew.-% und Summe $CaO + MgO + ZnO + BaO + SrO$ kleiner 7 Gew.-% ist. Auch bei diesen Zusammensetzungen sind Zusätze von K_2O und CaO erforderlich, um ausreichende Haftfestigkeiten trotz der Fehlanpassung zu erreichen. Für hohe Ansprüche an die Säurebeständigkeit und die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken sind diese Zusammensetzungen aber oft nicht ausreichend.

Insbesondere die Anwesenheit von K_2O in Mengen >2 Gew.-% hat sich als äußerst schädlich für die Biegezugfestigkeit dekorierten Glaskeramiken erwiesen. Das Kalium-Atom ist sehr mobil beim Einbrand des Dekors und reichert sich in der Nähe der Reaktionsschicht zwischen Glaskeramik und Dekor an. Dadurch werden zusätzliche Spannungen erzeugt, die die Biegezugfestigkeit deutlich erniedrigen. Die Anwesenheit von K_2O in Gehalten von 2 Gew.-% und größer gestattet zwar die Anwendung in Form lichter Dekorausführungen. Vollflächige Beschichtungen zum Schutz oder dichte Dekorierungen zur Erzielung von gewünschten ästhetischen Designausführungen sind damit jedoch nur eingeschränkt realisierbar.

Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, blei- und cadmiumfreie Glaszusammensetzungen zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die Hochquarz- oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase enthalten und eine niedrige Wärmeausdehnung von $<2 \times 10^{-6}/K$ aufweisen, vorzustellen, die allen Anforderungen genügen. Die Glaszusammensetzungen sollen insbesondere in einem niedrigen und relativ breiten Temperaturbereich problemlos verarbeitet werden können und darüber hinaus Glasuren bzw. Emails liefern, die für den Gebrauch im technischen und häuslichen Bereich sehr gute Eigenschaften bezüglich Haftfestigkeit, chemischer Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen, Glanz, Abriebfestigkeit, Fleckunempfindlichkeit zeigen. Ferner sollen die mit den Glaszusammensetzungen dekorierten Glaskeramiken hohe Festigkeiten besitzen.

Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 beschriebene Glaszusammensetzung gelöst.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung die Eigenschaften der PbO - und CdO -haltigen Glaszusammensetzungen bezüglich Haftfestigkeit, chemischer Beständigkeit und Festigkeit erreicht. Bei vollflächig dekorierten Glaskeramiken erreicht die Biegezugfestigkeit nach dem Einbrand Werte größer als 30 MPa. Darüber hinaus ergeben sich sogar Vorteile hinsichtlich geringerer Fleckempfindlichkeit gegenüber Kontamination. Bei der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung werden viskositätsabsenkende Komponenten, wie Alkalien B_2O_3 sowie ggf. Erdalkalien, ZnO und F in relativ engen Grenzen mit Oxiden kombiniert, die am Aufbau des Glasnetzwerks beteiligt sind, insbesondere SiO_2 , Al_2O_3 ggf. mit geringen Anteilen an TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 oder P_2O_5 .

Die Summe der Alkalien Li_2O , Na_2O und K_2O soll zwischen 1 bis 10 Gew.-% liegen. Der Zusatz von Alkalien ist erforderlich, um die gewünschten niedrigen Einbrenntemperaturen zu erreichen. Neben der viskositätsabsenkenden Wirkung sind die Alkalien auch in hohem Maße für den Glanz der aufgetragenen Dekorschicht verantwortlich. Höhere Alkaligehalte verschlechtern die Säurebeständigkeit der aufgetragenen Schichten. Auch wirken sich höhere Alkaligehalte negativ auf die Festigkeit der beschichteten Glaskeramiken aus. Der Li_2O -Gehalt und der Na_2O -Gehalt sind auf je 5 Gew.-% begrenzt. Der K_2O -Gehalt muß unter 2 Gew.-% betragen. K_2O ist günstig für die Haftfestigkeit der aufgetragenen Dekorschichten, ist aber weniger wirksam hinsichtlich der Absenkung der Viskosität. Ganz besonders negativ wirken sich höhere K_2O -Gehalte auf die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken aus. Bevorzugt wird ein Li_2O -Gehalt von 1 bis 4 Gew.-% und ein Na_2O -Gehalt von 0 bis 3 Gew.-%, sowie ein Alkaligehalt von 2 bis 7 Gew.-%.

Der B_2O_3 -Gehalt liegt zwischen 15 und 27 Gew.-%. B_2O_3 -Zusätze sind erforderlich, um die Glasschmelze gegenüber unerwünschter Entglasung zu stabilisieren. B_2O_3 senkt die Viskosität des Glases und ermöglicht das Einbrennen bei niedrigen Temperaturen. B_2O_3 beeinflusst ferner den Glanz positiv. Bei höheren B_2O_3 -Gehalten als 27 Gew.-% verschlechtert sich die Säurebeständigkeit der Beschichtung. Geringere Gehalte als 15 Gew.-% führen zu einem unzureichenden Viskositätsverhalten. Besonders günstige Eigenschaften erhalten Glaszusammensetzungen mit einem B_2O_3 -Gehalt von 15 bis 23 Gew.-%.

SiO_2 und Al_2O_3 sind Hauptbestandteile des erfindungsgemäßen Glases. SiO_2 ist als Netzbildner verantwortlich für die Stabilität, die chemische Beständigkeit und die Festigkeit. Der SiO_2 -Gehalt liegt zwischen 43 und 58 Gew.-%. Höhere SiO_2 -Gehalte sind ungünstig wegen ihrer viskositätserhöhenden Wirkung und verhindern das Glatfließen der Beschichtung beim Einbrennen. Unterhalb von 43 Gew.-% ist die Säurebeständigkeit der Glaszusammensetzung zu gering. Bevorzugt wird ein SiO_2 -Gehalt zwischen 48 bis 57 Gew.-%. SiO_2 wirkt sich günstig auf die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken aus. Der Al_2O_3 -Gehalt liegt zwischen 10 und 20 Gew.-%. Al_2O_3 fördert die Stabilität des Glases

und verbessert das Abriebverhalten und die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken. Höhere Gehalte als 20 Gew.-% aber erhöhen die Viskosität unzulässig und verschlechtern den Glanz. Geringere Gehalte als 10 Gew.-% weisen dagegen unzureichende Festigkeitswerte auf. Besonders günstige Eigenschaften erhalten Glaszusammensetzungen mit einem Al_2O_3 -Gehalt von 14 bis 19 Gew.-%.

5 Zusätze von Erdalkalien unterstützen die viskositätsabsenkende Wirkung der Alkalien. Glanz und Haftfestigkeit werden sogar verbessert. Als Zusätze sind maximal 3 Gew.-% MgO , maximal 4 Gew.-% CaO sowie maximal je 4 Gew.-% SrO und BaO zulässig. Werden die angeführten Obergrenzen überschritten, verschlechtern sich Säurebeständigkeit und Festigkeit in unzulässiger Weise. In bevorzugter Form liegt die Summe der Erdalkalien bei 1 bis 9 Gew.-%.

10 Zur Verbesserung des Viskositätsverhaltens und des Abriebs kann die Glaszusammensetzung maximal 4 Gew.-% ZnO enthalten. Ein zu hoher ZnO -Gehalt führt allerdings zu einer Verschlechterung der Festigkeit.

Sb_2O_3 -Zusätze sind bis zu 2 Gew.-% zulässig und fördern die Haftfestigkeit der Dekorüberzüge. Höhere Gehalte sind toxikologisch unerwünscht und verschlechtern die Säurebeständigkeit.

15 Zur Verbesserung der Säurebeständigkeit kann das Glas ferner noch TiO_2 in Mengen zwischen 0 und 3 Gew.-% enthalten. Höhere TiO_2 -Gehalte gefährden die Stabilität des Glases. ZrO_2 kann in Mengen bis zu 4 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-% im Glas enthalten sein. ZrO_2 -Zusätze fördern die chemische Beständigkeit gegenüber Laugen und die Festigkeit der dekorierten Glaskeramiken. Höhere Gehalte verschlechtern den Abrieb und gefährden die Stabilität des Glases gegenüber Entglasung.

20 Das Glas kann weiterhin Zusätze von Fluor in Höhe von bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-% enthalten. Der Zusatz von F verringert die Viskosität und damit die Einbrenntemperatur. Fluor-Ionen ersetzen eine entsprechende Menge von Sauerstoff-Anionen im Glasgerüst. Höhere Gehalte verschlechtern jedoch die Säurebeständigkeit des Glases. Als weitere Zusätze können Bi_2O_3 , La_2O_3 , SnO_2 und P_2O_5 in dem Glas vorhanden sein. Die maximale Menge der einzelnen Oxide soll 3 Gew.-% nicht überschreiten. Kommen mehrere dieser Oxide gemeinsam zur Anwendung, so soll die Summe der Gehalte dieser Oxide aber 5 Gew.-% nicht überschreiten. SnO_2 -Zusätze verbessern die chemische Beständigkeit, führen jedoch zu einer Erhöhung der Viskosität. La_2O_3 , Bi_2O_3 und P_2O_5 verbessern die Schmelzbarkeit, höhere 25 Gehalte gefährden jedoch die Entglasungsstabilität und die chemische Beständigkeit.

30 Glaspulver aus Gläsern der erfindungsgemäßen Zusammensetzung können problemlos mit Pigmenten bis zu einem Anteil von 30% Pigment vermischt und dann zur Herstellung farbiger Überzüge, Emails und/oder Dekore verwendet werden. Als Pigmente werden dabei übliche anorganische Materialien benutzt, die bei Brenntemperaturen gegenüber der Glaszusammensetzung im wesentlichen beständig sind. Durch gezielte Zugabe färbender Oxide, die sich in dem Glas lösen, kann die Glasur aber auch in sich gefärbt werden.

Die erfindungsgemäßen Gläser werden zuerst homogen erschmolzen und aus dem gebildeten Glas wird dann durch Mahlen ein Glaspulver mit einer mittleren Korngröße von $< 10 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 5 \mu\text{m}$, hergestellt. Ausgehend von dem so erhaltenen Glaspulver werden dann, ggf. nach Zugabe entsprechender Pigmente, die zu dekorierenden Glaskeramiken beschichtet. Bei der Beschichtung werden allgemein bekannte technische Verfahren wie z. B. Tauchen, Spritzen, Siebdrucken usw. eingesetzt. Die Verarbeitung erfolgt unter Zusatz üblicher organischer Hilfsstoffe und/oder geeigneter Suspendiermittel. Zum Beispiel wird beim Siebdrucken das Pulver mit einem Siebdrucköl vermischt, die Paste mit einem 35 Dreiwälzenstuhl homogenisiert und dann im direkten Siebdruck oder nach dem Abziehbildverfahren (indirekter Siebdruck) aufgetragen. Alternativ erlaubt das Vermischen mit thermoplastischen Hilfsstoffen einen Siebdruck unter Wärmeeinwirkung. Nach dem Einbrennen auf der zu dekorierenden Glaskeramik erhält man Schichten, deren Dicken üblicherweise zwischen 2 und $9 \mu\text{m}$ liegen. Die zu beschichtenden Glaskeramiken liegen vorzugsweise im glasigen Ausgangszustand vor. Das Einbrennen der Glasur- bzw. Emailsichten wird bevorzugt während des Keramisierungsprozesses durchgeführt. Die Zusammensetzungen der zu beschichtenden Glaskeramiken und der Keramisierungsprozeß werden in der Literatur z. B. in der EP 220 333 B1 beschrieben. Die Keramisierung erfolgt, je nachdem ob Hochquarz- oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase gewünscht ist, im Temperaturbereich von $800\text{--}950^\circ\text{C}$ bzw. $900\text{--}1200^\circ\text{C}$. Für das 45 Erzielen einer ausreichenden Kristalldichte wird üblicherweise vor der Keramisierung eine Keimbildung bei Temperaturen zwischen 650 und 800°C vorgeschaltet. Besonders günstige Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Gläsern hergestellten beschichteten Glaskeramiken erhält man dann, wenn man aus dem angegebenen Zusammensetzungsbereich Gläser auswählt, deren Transformations-, Erweichungs- und Verarbeitungstemperaturen deutlich höher liegen, als es dem bisherigen Stand der Technik entspricht. So liegen die Transformationstemperaturen (T_g) bei $450\text{--}650^\circ\text{C}$, insbesondere bei $490\text{--}590^\circ\text{C}$, die Erweichungstemperaturen (E_w) bei $600\text{--}850^\circ\text{C}$, insbesondere bei $640\text{--}800^\circ\text{C}$ und die Verarbeitungstemperaturen (V_A) bei 880 bis 1150°C , insbesondere bei $900\text{--}1120^\circ\text{C}$. Die Wärmeausdehnungskoeffizienten α zwischen $20\text{--}300^\circ\text{C}$ liegen bei $3,5$ bis $7 \times 10^{-6}/\text{K}$, bevorzugt bei 4 bis $6 \times 10^{-6}/\text{K}$. Die relativ hohen Temperaturen für T_g , E_w , V_A wirken sich besonders günstig auf die thermische Beständigkeit der Dekorüberzüge aus. So zeigt sich auch nach 75 Stunden bei 670°C praktisch keine visuell wahrnehmbare Farbveränderung.

55 Mit den erfindungsgemäßen Gläsern können auf Glaskeramik-Substraten Dekorüberzüge erzeugt werden, die bezüglich Glanz und Abriebbeständigkeit bisherigen PbO - und CdO -haltigen Gläsern entsprechen. Bezüglich thermischer Beständigkeit und Fleckunempfindlichkeit sind die erfindungsgemäßen Gläser den PbO - und CdO -haltigen Gläsern sogar überlegen. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Gläser besteht in ihrer ausgezeichneten Haftung, trotz der sehr großen Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen Dekorüberzug und Glaskeramik-Substraten, sowie guter chemischer Beständigkeit und in der hohen Festigkeit der damit beschichteten Glaskeramiken. Vollflächig dekorierte Glas- 60 keramik-Produkte besitzen nach dem Einbrand Biegezugfestigkeiten größer als 30 MPa . Selbst bei größeren Schichtdicken der Dekorüberzüge z. B. bis $9 \mu\text{m}$ zeigen sich auch bei Temperaturschock keine Abplatzungen von der Glaskeramik, wobei große Unterschiede in der Wärmeausdehnung zwischen Dekorüberzug und Glaskeramik toleriert werden. Diese gute Haftung wird über längere Zeiträume im praktischen Einsatz, verbunden mit extremen Temperaturwechseln, beibehalten. Die chemische Beständigkeit und hier besonders die Beständigkeit gegenüber Säuren ist gegenüber bisherigen 65 bleifreien Zusammensetzungen vorteilhaft. Die Festigkeit der mit den erfindungsgemäßen Gläsern beschichteten Glaskeramiken ist besonders bei dichten Dekorausführungen gegenüber bisherigen bleifreien Zusammensetzungen deutlich verbessert.

Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht:

Tabelle 1 enthält 16 Beispiele für Glaszusammensetzungen in Gew.-% und die dazugehörigen Meßgrößen, die die Viskosität kennzeichnen, wie Transformationstemperatur (T_g in °C), Erweichungstemperatur (E_w in °C), die Verarbeitungstemperatur (V_A in °C) sowie den Wärmeausdehnungskoeffizienten α zwischen 200 und 300°C in $10^{-6}/K$ und die Dichte in g/cm^3 . Die Beispiele 15 und 16 liegen außerhalb des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereichs und sind zu Vergleichszwecken mit aufgeführt.

Die Gläser gemäß den Beispielen 1 bis 16 werden zu Pulvern mit einer mittleren Korngröße von 1 bis 3 μm vermahlen. Das so erhaltene Pulver wird gemäß Tabelle 2 mit Pigmenten vermischt und unter Zusatz von Siebdrucköl auf Fichtenölbasis zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Es werden Viskositäten zwischen 1 und 5 Pa · s mit einem Brookfield-Rheometer gemessen. Mit den erhaltenen Pasten werden zu Glaskeramiken umwandelbare Ausgangsgläser (gem. EP 220 333 B1) bedruckt. Die durchgeführten Siebdrucke beinhalten sowohl verschiedene Dekorausführungen als auch vollflächig bedruckte Prüfmuster. Dabei wird ein Sieb der Maschenweite 150 T verwendet. Die Beschichtungen werden in einem kontinuierlichen Fertigungssofen oder einem Laborofen eingebrannt. Dabei findet auch die Keramisierung des Ausgangsglases in eine Glaskeramik mit Hochquarz-(Versuchs-Nr. 1–16) bzw. Keatit-Mischkristallen (Versuchs-Nr. 17–20) als vorherrschender Kristallphase statt. Die Maximaltemperaturen beim Einbrand sind in Tab. 2 aufgeführt. Nach dem Einbrennen und Keramisieren weisen die Beschichtungen Schichtdicken von ca. 4 μm auf. Die gemessenen Eigenschaften sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Haftfestigkeit wird an vollflächig dekorierten Prüfmustern durchgeführt. Dabei wird die eingebrannte Dekorschicht mit einem Streifen transparenten Klebefilms (Tesafilem® Typ 104, Fa. Beiersdorf) beklebt. Der Streifen wird fest angerieben und dann ruckartig abgerissen. Die Beurteilung richtet sich danach, wieviele Partikel der Beschichtung an dem Streifen haften. Hierbei bedeutet 0 = keine haftenden Partikel feststellbar, 1 = wenig anhaftende Partikel, für praktische Anwendung unkritisch, 2 = größere Anzahl anhaftender Partikel, 3 = flächiges Abreißen der Dekorschicht.

Die Säurebeständigkeit wird nach einem ähnlichen Schema bezüglich visuell feststellbarer Farbveränderung bewertet, dabei bedeutet 0 = kein erkennbarer Angriff, 1 = sehr geringer Angriff, unkritisch, 2 = merklicher Angriff, 3 = weitgehender Angriff und 4 = völlige Veränderung der Dekorschichten. Es wird mit 4%iger Essigsäure bei Siedetemperatur für 4 h geprüft. Diese Prüfmethode beinhaltet einen relativ starken Angriff, um auch für praktische Anwendungen mit höchsten Anforderungen an die Säurebeständigkeit eine Aussage zu gewinnen.

Die Festigkeit wird an dekorierten Prüfmustern der Abmessung 100 × 100 mm mit einer mittig vollflächig bedruckten quadratischen Form aus 50 × 50 mm getestet. Die Biegezugfestigkeit wird nach der Doppelringmethode (DIN 52300, Teil 5) gemessen. Für jede Beschichtung werden mindestens 12 Prüfmuster bezüglich ihrer Biegezugfestigkeit gemessen. Es wird der Mittelwert in Tabelle 2 angegeben.

Die gemessenen Werte zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowohl über gute Haftfestigkeiten als auch über gute Säurebeständigkeit und vergleichsweise hohe Biegezugfestigkeiten (> 30 MPa) verfügen. Diese Kombination wird mit den Vergleichszusammensetzungen nicht erreicht. Die genannten Eigenschaften kommen denen PbO- und/oder CdO-haltiger Glasuren und Emails nahe. Darüber hinaus weisen die Zusammensetzungen gegenüber diesen aber deutlich verbesserte Fleckunempfindlichkeit und thermische Beständigkeit auf. Auch Glanz, Abriebverhalten, Beständigkeit gegenüber basischen Reinigungsmitteln und Reinigungsverhalten nach üblichen und bekannten Standardmethoden zeigen, daß die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen in hervorragender Weise dafür geeignet sind, PbO- und CdO-haltige Gläser zu substituieren.

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen und Eigenschaften

Glas-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Li ₂ O	3,1	2,0	4,0	4,0	2,0	3,5	3,0	3,0
Na ₂ O	1,0	3,0	---	3,0	4,0	0,5	0,5	1,0
K ₂ O	1,0	---	1,5	0,0	---	1,0	---	---
MgO	0,4	---	---	1,0	1,0	1,0	1,8	1,5
CaO	---	---	2,0	2,0	2,0	---	1,0	1,6
SrO	1,0	2,0	---	---	---	0,5	1,8	2,0
BaO	---	---	---	---	---	---	---	---
ZnO	1,4	2,0	---	2,0	---	1,5	1,4	2,0
B ₂ O ₃	17,5	22,5	24,5	19,0	19,0	23,0	17,2	17,0
Al ₂ O ₃	17,5	11,5	11,0	12,5	19,0	18,0	17,5	17,7
La ₂ O ₃	---	---	---	---	---	---	---	---
Bi ₂ O ₃	---	---	---	---	---	---	---	---
SiO ₂	54,0	53,0	55,0	55,0	51,0	50,0	53,7	53,2
TiO ₂	1,9	2,0	2,0	1,0	2,0	1,0	1,4	---
ZrO ₂	1,2	---	---	0,5	---	---	0,7	1,0
SnO ₂	---	---	---	---	---	---	---	---
P ₂ O ₅	---	---	---	---	---	---	---	---
Sb ₂ O ₃	---	2,0	---	---	---	---	---	---
F	---	---	---	---	---	---	---	---
T _g (°C)	525	497	507	509	533	515	561	561
E _w (°C)	781	679	660	655	741	706	760	745
V _A (°C)	1049	978	923	914	1062	1021	1069	1060
α (10 ⁻⁶ /K)	4,58	4,95	4,89	5,65	5,18	4,73	4,37	4,67
Dichte (g/cm ³)	2,341	2,347	2,289	2,396	2,335	2,301	2,378	2,398

n.b. = nicht bestimmt

Glas-Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16
Li ₂ O	3,1	2,8	3,0	3,0	3,0	3,0	---	---
Na ₂ O	---	1,5	0,5	1,0	---	---	1,6	1,8
K ₂ O	---	---	---	---	---	---	7,2	12,0
MgO	1,7	0,4	1,0	1,5	1,5	1,5	---	---
CaO	2,0	---	1,0	2,0	1,5	2,0	3,6	4,5
SrO	2,3	---	---	---	2,0	2,0	---	---
BaO	---	3,7	3,0	1,0	---	---	---	---
ZnO	2,2	1,0	1,0	2,0	2,0	2,2	1,5	---
B ₂ O ₃	16,7	17,3	17,0	17,5	17,0	16,8	24,4	21,8
Al ₂ O ₃	16,6	17,1	17,0	16,0	17,0	15,5	17,5	7,5
La ₂ O ₃	---	---	---	0,5	---	---	---	---
Bi ₂ O ₃	---	---	---	---	---	2,0	---	---
SiO ₂	54,3	52,0	53,5	53,0	52,0	53,0	42,2	49,6
TiO ₂	---	1,9	---	---	---	---	---	---
ZrO ₂	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	---
SnO ₂	---	---	---	1,5	---	---	---	---
P ₂ O ₅	---	---	---	---	2,0	---	---	---
Sb ₂ O ₃	---	1,3	---	---	---	---	---	---
F	---	---	2,0	---	1,0	1,0	---	---
T _g (°C)	578	529	509	539	523	523	541	507
E _w (°C)	755	765	732	724	730	716	762	629
V _A (°C)	1064	1081	1076	1024	1062	1027	1069	828
α (10 ⁻⁶ /K)	4,41	4,86	4,42	4,68	4,30	4,44	5,89	8,17
Dichte (g/cm ³)	2,408	2,399	2,370	2,414	2,378	2,440	2,342	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 2: Herstellung und Eigenschaften der Glasuren und Emails

Versuchs-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Glas-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Pigmentzusatz	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1
Einbrenn- temperatur	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C
Haftfestigkeit	0	1	1	0	0	1	1	1
Säurebeständigkeit 4% Essigsäure	0	0	0	0	0	0	0	0
Biegezugfestigkeit (MPa)	34	35	33	35	33	33	33	33

Versuchs-Nr.	9	10	11	12	13	14	15
Glas-Nr.	9	10	11	12	13	14	15
Pigmentzusatz	20 Gew.-% weiß 1	20 Gew.-% weiß 1	kein	20 Gew.-% braun	20 Gew.-% blau	20 Gew.-% schwarz	20 Gew.-% weiß 1
Einbrenntemperatur	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C	885°C
Haftfestigkeit	1	1	0	0	0	0	0
Säurebeständigkeit 4% Essigsäure	1	1	1	0	2	0	3
Biegezugfestigkeit (MPa)	32	37	41	39	39	50	27

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Versuchs-Nr.	16	17	18	19	20
Glas-Nr.	16	5	8	12	14
Pigmentzusatz	20 Gew.-% braun	kein	15 Gew.-% braun	20 Gew.-% braun	20 Gew.-% schwarz
Einbrenntemperatur	885°C	1100°C	1100°C	1100°C	1100°C
Haftfestigkeit	0	0	0	0	0
Säurebeständigkeit 4% Essigsäure	0	0	0	1	0
Biegezugfestigkeit (MPa)	21	67	62	92	93

Pigmente:
 weiß 1 = TiO₂ =
 weiß 2 = TiO₂ =
 blau =
 schwarz =
 braun = Spinell

RKB-6,
 RM 461,
 RM 670,
 RM 658,
 26456

Fa. Bayer
 Fa. Cookson-Matthey
 Fa. Cookson-Matthey
 Fa. Cookson-Matthey
 Fa. Cerdec

Patentansprüche

1. Blei- und cadmiumfreies Glas zum Glasieren, Emaillieren und Dekorieren von Gläsern oder Glaskeramiken, die nach der Kristallisation Hochquarz- und/oder Keatit-Mischkristalle als Hauptkristallphase enthalten und eine niedrige Wärmeausdehnung von weniger als $2 \times 10^{-6}/K$ zwischen 20 und 700°C aufweisen, **gekennzeichnet durch** eine Zusammensetzung (in Gew.-%) von:

Li ₂ O	0-5
Na ₂ O	0-5
K ₂ O	<2
ΣLi ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	1-10
MgO	0-3
CaO	0-4
SrO	0-4
BaO	0-4
ZnO	0-4
B ₂ O ₃	15-27
Al ₂ O ₃	10-20
SiO ₂	43-58
TiO ₂	0-3

ZrO ₂	0-4
Sb ₂ O ₃	0-2
F	0-3

im Austausch gegen Sauerstoff und mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes, wobei die mittlere Biegezugfestigkeit der vollflächig dekorierten Glaskeramiken nach dem Einbrand größer als 30 MPa ist. 5

2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung von (in Gew.-%):

Li ₂ O	1-4	10
Na ₂ O	0-3	
K ₂ O	<2	
ΣLi ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	2-7	
MgO	0-3	
CaO	0-3	15
SrO	0-4	
BaO	0-3	
ΣMgO + CaO + SrO + BaO	1-9	
ZnO	0-3	
B ₂ O ₃	15-23	20
Al ₂ O ₃	14-19	
SiO ₂	48-57	
TiO ₂	0-3	
ZrO ₂	0-3	
Sb ₂ O ₃	0-1	25
F	0-2	

im Austausch gegen Sauerstoff und mit bis zu 30 Gew.-% eines bei Brenntemperatur beständigen Pigmentes.

3. Glaszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 oder 2, gekennzeichnet durch bis zu 3 Gew.-% eines oder mehrere der Oxide Bi₂O₃, La₂O₃, SnO₂, P₂O₅, wobei die Summe der Oxide kleiner ist als 5 Gew.-%. 30

4. Glaszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch

ΣLi ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O + F: 2-7 Gew.-%	35
ΣMgO + CaO + SrO + BaO: 1-7 Gew.-%	
ΣAl ₂ O ₃ + SiO ₂ + TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ + La ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ : 64-75 Gew.-%.	

5. Glaszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Transformations-temperaturen von 450-650°C, insbesondere 490-590°C, Erweichungstemperaturen von 600-850°C, insbesondere 640-800°C, Verarbeitungstemperaturen von 880-1150°C, insbesondere bei 900-1120°C und einem Wärmeausdehnungskoeffizienten α_{20/300} bei 3,5 bis 7 × 10⁻⁶/K, insbesondere 4 bis 6 × 10⁻⁶/K. 40

6. Glaszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas eine mittlere Korngröße < 10 µm, insbesondere < 5 µm aufweist.

7. Glaszusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke nach dem Einbrand < als 9 µm, insbesondere 2-7 µm beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung einer mit einer Glaszusammensetzung nach mindestens einem der vorgehenden Ansprüche glasierten, emaillierten und dekorierten Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß das Einbrennen der Glasur-, Email-, oder Dekorschichten zusammen mit dem Keramisierungsprozeß des Glases zur Glaskeramik erfolgt. 45

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

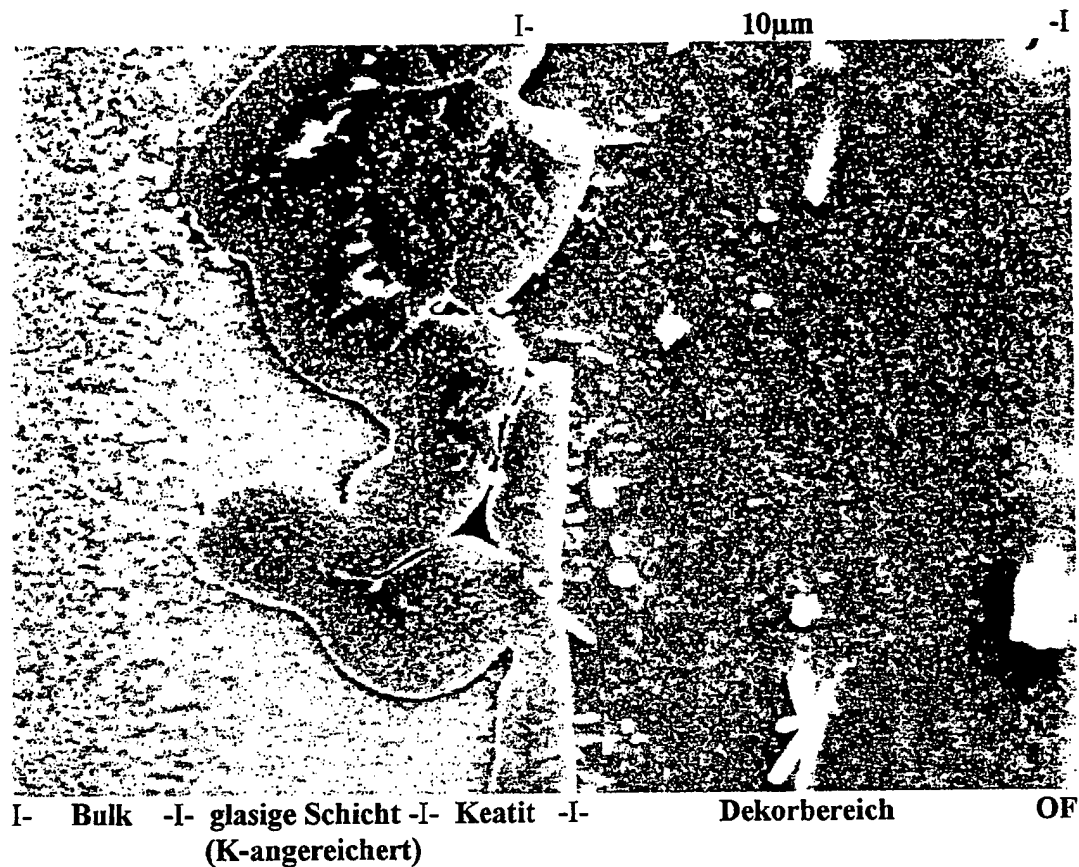


Fig.1: SEM-Querschnitt des Pb-freien, K- und Ca-haltigen Dekorglases Nr. 10 auf LAS Glaskeramik. Zur Unterscheidung von Kristall- und Glasbereichen wurde die Probe chemisch angeätzt (0,2% HF, 10sec).

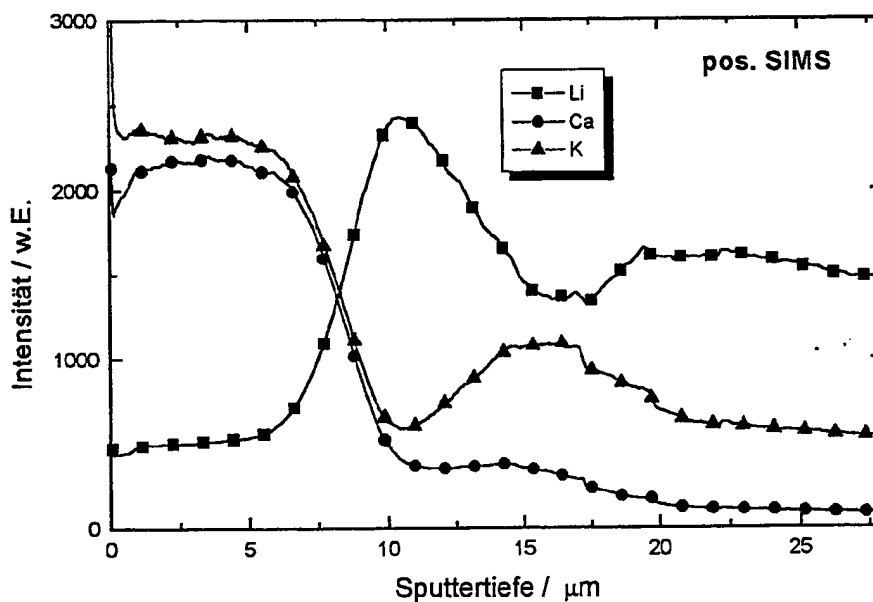


Fig. 2: Li-, Ca- und K-SIMS-Tiefenprofile des Dekorglases aus Fig.1. Im Bereich der glasigen Schicht zeigt K eine deutliche Anreicherung, während Ca nur schwach erhöht ist.

[54] **LEAD-FREE AND CADMIUM-FREE GLASS COMPOSITIONS FOR GLAZING, ENAMELING AND DECORATING GLASS OF GLASS-CERAMICS**

[75] Inventors: **Friedrich Siebers, Nierstein; Ottmar Becker, Langen; Waldemar Weinberg, Seibersbach; Petra Auchter-Krummel, Vendersheim, all of Germany**

[73] Assignee: **Schott Glas, Mainz, Germany**

[21] Appl. No.: **09/081,468**

[22] Filed: **May 19, 1998**

[30] **Foreign Application Priority Data**

May 24, 1997 [DE] Germany 197 21 737

[51] Int. Cl.⁷ **C03C 8/02; C03C 8/14**

[52] U.S. Cl. **501/66; 501/21; 501/25; 501/26; 501/66; 501/67**

[58] Field of Search **501/17, 21, 25, 501/26, 66, 67, 69, 70**

[56] **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,200,369	4/1993	Clifford et al	501/67
5,326,728	7/1994	Boury et al.	501/21
5,447,891	9/1995	Spinosa et al.	501/21
5,605,869	2/1997	Mangat et al.	501/67
5,633,090	5/1997	Rodek et al.	501/67
5,849,649	12/1998	Poole	501/21

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0 220 333 5/1987 European Pat. Off. .

0 220 333 B1	3/1990	European Pat. Off. .
0 509 792 A2	10/1992	European Pat. Off. .
42 41 411 A1	6/1994	Germany .
42 01 286 C2	11/1994	Germany .
195 12 847		
C1	11/1996	Germany .

OTHER PUBLICATIONS

DIN 52 300, Entwurf, Apr. 1993.

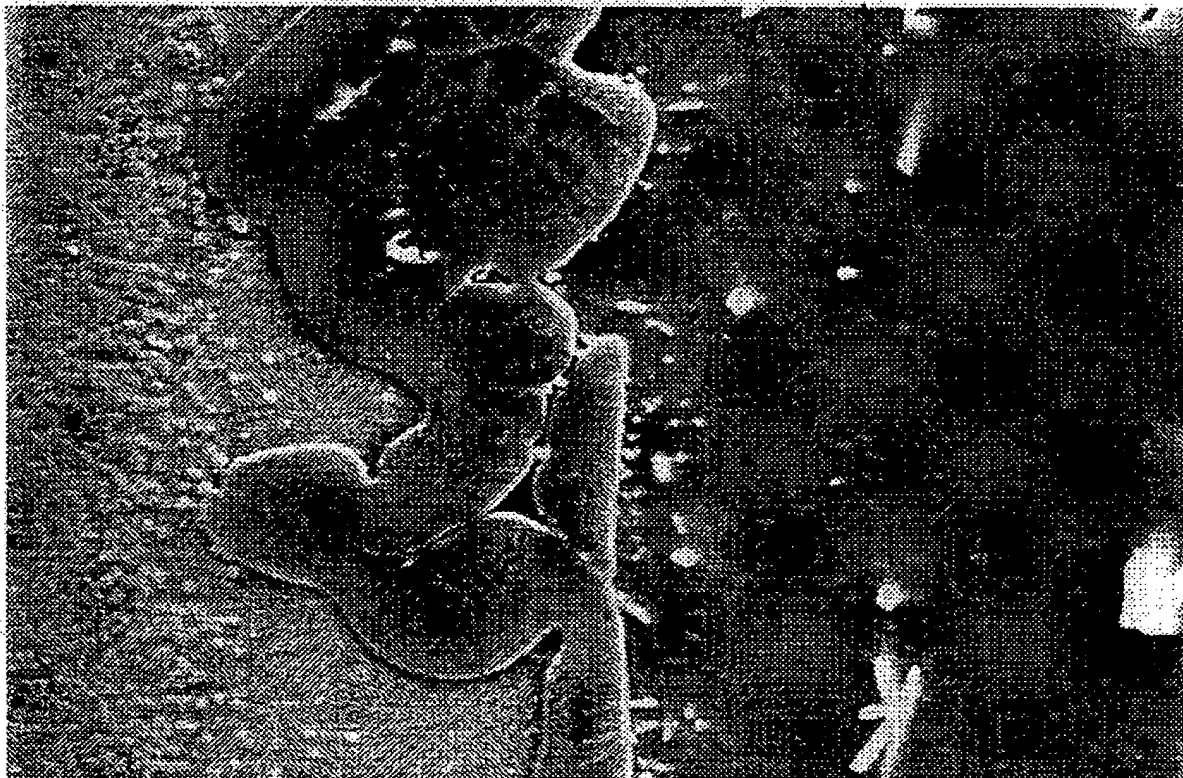
Primary Examiner—Karl Group

Attorney, Agent, or Firm—Michael J. Striker

[57] **ABSTRACT**

The lead- and cadmium-free glass composition for glazing, enameling and decorating glass or glass-ceramic articles contains high quartz and/or keatite solid solution crystals as principal crystalline phases after crystallization and a low thermal expansion coefficient of less than $2 \times 10^{-6}/K$ at temperatures between 20 and 700° C. This glass composition contains Li₂O, 0 to 5% by weight; Na₂O, 0 to 5% by weight; K₂O, less than 2% by weight; MgO, 0 to 3% by weight; CaO, 0 to 4% by weight; SrO, 0 to 4% by weight; BaO, 0 to 4% by weight; ZnO, 0 to 4% by weight; B₂O₃, 15 to 27% by weight; Al₂O₃, 10 to 20% by weight; SiO₂, 43 to 58% by weight; TiO₂, 0 to 3% by weight and ZrO₂, 0 to 4% by weight, Sb₂O₃, 0 to 2% by weight; F, 0 to 3% by weight in exchange for oxygen and up to 30% by weight of at least one inorganic pigment resistant to a burning-in temperature on the glass or the glass-ceramics. The sum total amount of Li₂O, Na₂O and K₂O must be from 1 to 10% by weight. An average bending tensile strength of a glass-ceramic or glass article completely coated with the glass composition after burning-in is greater than 30 MPa.

11 Claims, 2 Drawing Sheets



I- BULK -I -GLASSY
LAYER -I-KEATITE -I- DECORATIVE LAYER

FIG. 1

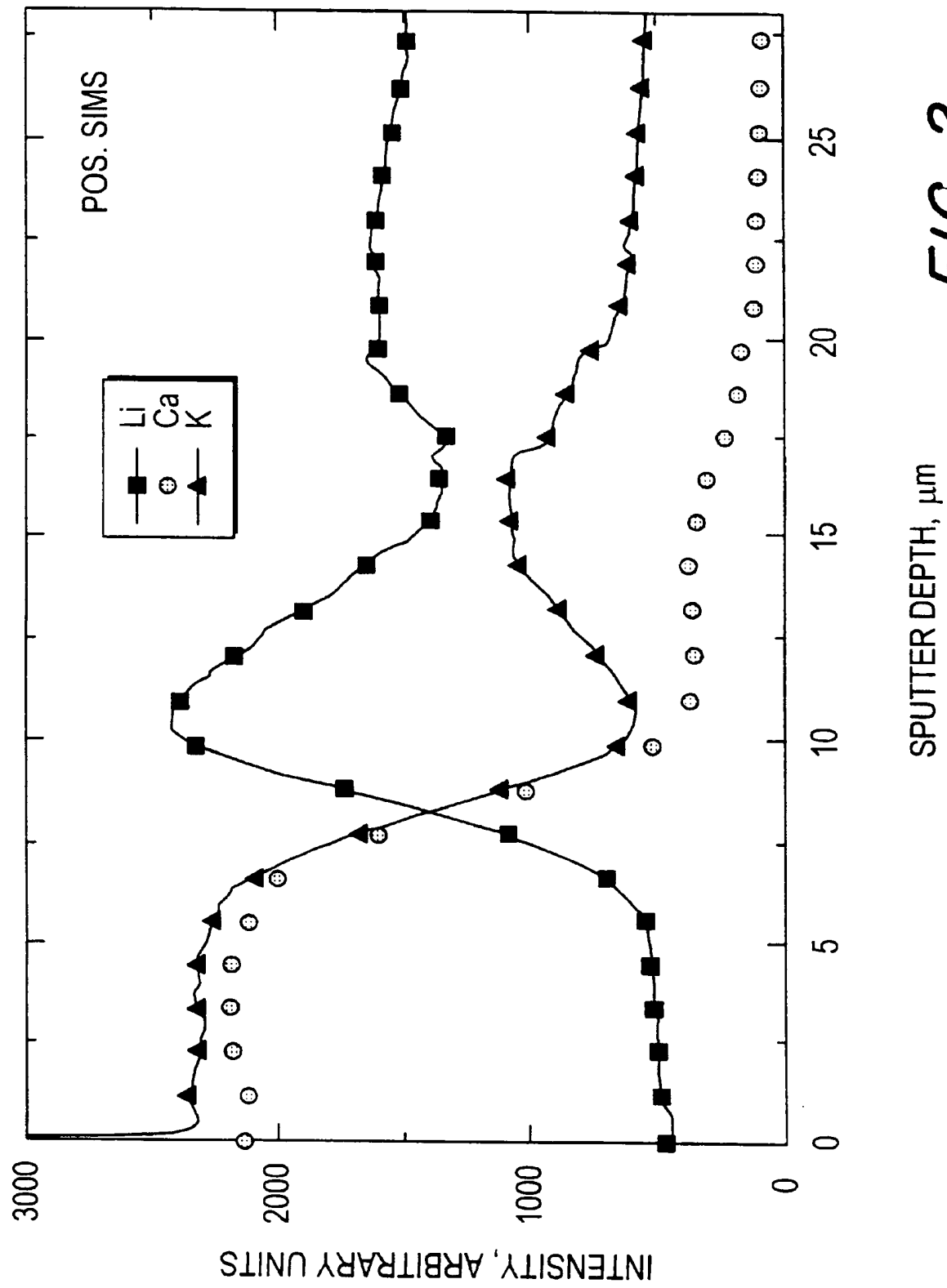


FIG. 2

LEAD-FREE AND CADMIUM-FREE GLASS COMPOSITIONS FOR GLAZING, ENAMELING AND DECORATING GLASS OF GLASS-CERAMICS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention concerns lead-free and cadmium-free glass compositions for glazing, enameling and decorating glass or glass-ceramics that contain high quartz and/or keatite solid solution crystals as a principal crystalline phase after crystallization and also concerns a method of making glass-ceramics provided with this glass composition.

Conventional glass-ceramics contain high quartz and/or keatite solid solution crystals as the principal crystalline phase, which are responsible for the low coefficient of thermal expansion. These glass-ceramics are transparent, translucent or opaque according to the crystalline phase and crystal size. The color is determined by the desired application and provided by means of oxide dyes. The principle fields of application of this type of glass-ceramic material with the lower thermal expansion include laboratory equipment, cooking vessels, fire protective glasses, chimney viewing windows and special heatable plates, e.g. cooking panels.

Decorative coatings are usually categorized as "glazes" and/or "enamels". The glazes generally include clear or colored glass (glass fluxes), while the enamels are coatings, which contain coloring, non-transparent materials, such as pigments. Colored inorganic compounds can be used as the pigments. The pigments usually may not react with glass flux or react only to a limited extent.

The glazes and enamels are used also for coating and improving glass-ceramics. Large-area coatings often are used for protection, covering or providing a pleasing appearance. Decorative glazes and enamels are used for writing for making a pleasing design or also for certain technical functions, such as in the case of display windows or markings of a cooking zone.

The glaze or enamel is burned-in at temperatures that are below the softening point of the article to be coated, so that the respective glass composition of the glaze or the enamel melts and forms a stable bond with the surface of the article. The burn-in temperature is generally below the softening point of the object to be coated so that no uncontrolled deformation can occur. The burning-in also acts to volatilize organic auxiliary substances, which, e.g., are used as suspension agents for the application of the glazes or enamels.

It is possible to find glazes or enamels with suitable coefficients of thermal expansion for glass or glass-ceramic coatings with thermal expansion coefficients of about $4 \times 10^{-6}/K$ and greater. According to the state of the art it is desirable to use decorative coatings having a thermal expansion coefficient that is slightly less than that of the substrate to be coated. Because of that it is guaranteed that the glazes or the enamels turn out successfully on cooling after burning-in under pressure and exert no negative influences on the properties of the substrate, especially do not reduce the strength of the substrate. Stresses between the decorative coating and substrate build up when their thermal expansion coefficients do not match each other, so that cracks and tears arise, which can extend into the substrate material itself. The

resulting stresses caused by the poor matching of the thermal expansion coefficients reduce the adherence of the coating. The decorative coating can immediately or in the course of time be worn off the substrate because of an especially poor match between the thermal expansion coefficients.

Problems arise in the current glaze or enamel decoration of glass-ceramics having a low thermal expansion based on high quartz or keatite solid solution crystals, which are made by thermal treatment, the so-called crystallization, of a suitable product glass. This type of glass-ceramics is characterized by a thermal expansion of less than $2 \times 10^{-6}/K$ at temperatures between 20 and 700° C. The decoration usually occurs at temperatures under 1200° C. considering the softening point and the thermal resistance of these glass-ceramics. The burning-in of the glazes or enamels in the glass-ceramic material is preferably performed during the crystallization process, i.e. the decorative coatings are applied to the blank glass and burned-in during the crystallization. Currently no effective decorative coating with a matching thermal expansion coefficient is available for this type of glass-ceramic material with a low thermal expansion coefficient. Many attempts have been made to solve this problem of poor matching in order to avoid the occurrence of the serious disadvantages in the desired properties.

Especially the resulting reduction of the bending tensile strength occurring due to a complete-covering coating or heavily decorated surface is a serious disadvantage. The reduction of the bending tensile strength is based first on the unavoidable formation of stresses between the decoration and substrate due to the poor matching of thermal expansion coefficients and also because a certain amount of dissolving of the substrate by the decorative material and reaction at the surface is required for adherence of the decoration. It is possible to avoid the problem of reduction of bending tensile strength by using very light decorations, however complete-covering coatings for protection or heavy decorations, such as designs, are not possible. An average bending tensile strength of greater than 30 MPa is considered necessary for sufficient bending tensile strength in handling, formation and later use of the decorated glass-ceramics.

For example, the resulting stresses are reduced by using a decorative coating with reduced layer thickness, even with poor matching of the coefficients of thermal expansion. This means however that coloring properties (color coverage, color intensity) and protective action may be considerably reduced.

Glazes and enamels currently used for coating and/or for decoration of glass-ceramics with low thermal expansion coefficients frequently contain lead and also cadmium. Besides its beneficial effect in regard to a reduction of the burn-in temperature, the use of lead and cadmium provides a satisfactory adherence for the decorative coating, although the thermal expansion coefficient is in the size range of from $5 \times 10^{-6}/K$ to up to $10 \times 10^{-6}/K$. The reason why this poor matching between the decorative coating and the glass-ceramic substrate can be tolerated, is ascribed to the plasticity of the remaining flux or enamel. Additives of lead and cadmium are thus beneficial for the strength of the decorated glass-ceramics and provide a comparatively good chemical resistance to weak acids and bases, such as commonly occur in the household, in food preparation or also as cleaning agents in industry.

In spite of these beneficial properties of the remaining coating today glazes and enamels may no longer contain lead and cadmium because of the undesirable toxicological properties of these elements. In the literature different paths are already being suggested to coat glass-ceramics with low thermal expansion coefficients without using lead or cadmium compounds.

In German Patent Document DE 42 41 411 A1 an attempt to solve the problem of poor matching between the glass-ceramic substrate and decorative coating by addition of chemically inert, optically inactive, elastic inorganic materials was described. This type of additive comprises, e.g., mica platelets, which provide a certain plasticity to the decorative coating. Adherent and wear-resistant decorative coatings were made using these additives. However the effect of these additives used to make these coatings on the color shade and reflectivity of the coating is not always desirable and therefore disadvantageous.

German Patent Document DE 42 01 286 C2 describes the use of lead-free and cadmium-free glass compositions for glazes and enamels used on glass and glass-ceramics with a thermal expansion coefficient of less than $5.0 \times 10^{-6}/K$. The composition described in this reference contains Li_2O , 0 to 12% by weight; MgO , 0 to 10% by weight; CaO , 3 to 18% by weight; B_2O_3 , 5 to 25% by weight; Al_2O_3 , 3 to 18% by weight; Na_2O , 3 to 18% by weight; K_2O , 3 to 18% by weight; BaO , 0 to 12% by weight; SiO_2 , 25 to 55% by weight; TiO_2 , 0 to 5% by weight and ZrO_2 , 0 to <3% by weight. The relatively high content of alkaline and alkaline earth metal oxides, here especially K_2O and CaO , provides the good adherence of the resulting decorative coatings. The high alkali and alkaline earth oxide content effects chemical resistance to acids and strength of the glass-ceramic material disadvantageously.

U.S. Pat. No. 5,326,728 claims a lead-free frit containing SiO_2 , 35 to 50% by weight; B_2O_3 , 23 to 30% by weight; Al_2O_3 , 10 to 22% by weight; Li_2O , 1 to 3% by weight; Na_2O , 0 to 3% by weight; K_2O , 2 to 5% by weight; CaO , 1 to 5% by weight; TiO_2 , 0 to 2% by weight and ZrO_2 , 0 to 5% by weight, wherein the total sum of the Li_2O , Na_2O and K_2O present is less than 8% by weight and the total amount of CaO , MgO , ZnO , BaO and SrO present is less than 7% by weight. Additives of K_2O and CaO are required in this composition in order to achieve sufficient adherence in spite of the poor matching. For high requirements for acid resistance and strength of the decorative glass-ceramic coating these compositions are however often insufficient.

Especially the presence of K_2O in amounts of >2% by weight has proven to be extremely deleterious for the bending tensile strength of the decorated glass-ceramic material. The potassium atom is very mobile during burning-in of the decoration and reaches the vicinity of the surface layer between the glass ceramic substrate and the decorative coating. This produces additional stresses that definitely reduce the bending tensile strength. The presence of K_2O in amounts of 2% by weight and larger occurs indeed results in the use of lighter decorative embodiments. Complete-covering coatings for protection or heavy decorative layers desirable for esthetically pleasing designs are thus only obtained to a limited extent.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide lead-free and cadmium-free glass compositions for glasses, enamels

and decoration of glass or glass-ceramics, which contain high quartz and/or keatite solid solution crystals and having a low thermal expansion coefficient of less than $2 \times 10^{-6}/K$ and which meets all the requirements for these materials.

It is another object of the present invention to provide lead-free and cadmium-free glass compositions that can be processed in a low and comparatively wide temperature range without any problems and to thus provide glazes and enamels that have very good properties for industrial and household uses, especially good adherence, chemical resistance to acid and alkali, appearance, wear-resistance and defect insensitivity.

It is a further object of the invention to provide a method of making glass-ceramics decorated with the glass composition of the invention which have a high strength.

According to the invention the lead-free and cadmium-free glass compositions for glazing, enameling and decorating glass or glass-ceramics contain high quartz and/or keatite solid solution crystals as the principal crystalline phase or phases after crystallization and have a low thermal expansion coefficient of less than $2 \times 10^{-6}/K$ at temperatures between 20 and 700° C. The glass compositions according to the invention contain Li_2O , 0 to 5% by weight; Na_2O , 0 to 5% by weight; K_2O , less than 2% by weight; MgO , 0 to 3% by weight; CaO , 0 to 4% by weight; SrO , 0 to 4% by weight; BaO , 0 to 4% by weight; ZnO , 0 to 4% by weight; B_2O_3 , 15 to 27% by weight; Al_2O_3 , 10 to 20% by weight; SiO_2 , 43 to 58% by weight; TiO_2 , 0 to 3% by weight and ZrO_2 , 0 to 4% by weight, Sb_2O_3 , 0 to 2% by weight; F, 0 to 3% by weight in exchange for oxygen and up to 30% by weight of at least one inorganic pigment resistant to a burning-in temperature on the glass or the glass-ceramics. The sum total amount of Li_2O , Na_2O and K_2O present must be from 1 to 10% by weight. An average bending tensile strength of a glass-ceramic or glass article completely coated with the glass composition according to the invention is greater than 30 MPa after burning-in.

A particularly preferred embodiment of the glass compositions of the invention contains 1 to 4% by weight of the Li_2O ; from 0 to 3% by weight of the Na_2O ; less than 2% by weight of the K_2O ; from 0 to 3% by weight of the MgO ; from 0 to 3% by weight of the CaO ; from 0 to 4% by weight of the SrO ; from 0 to 3% by weight of the BaO ; from 0 to 3% by weight of the ZnO ; from 15 to 23% by weight of the B_2O_3 ; from 14 to 19% by weight of the Al_2O_3 ; from 48 to 57% by weight of the SiO_2 ; from 0 to 3% by weight of the TiO_2 and from 0 to 3% by weight of the ZrO_2 , from 0 to 1% by weight of the Sb_2O_3 and the F is 0 to 2% by weight in exchange for oxygen. In this embodiment a sum total amount of the MgO , CaO , SrO and BaO present is from 1 to 9% by weight and the sum total amount of the Li_2O , Na_2O and K_2O present is from 2 to 7% by weight.

It has been shown that the glass compositions according to the invention have properties of lead oxide and cadmium oxide containing glass compositions, especially the adherence properties, the chemical resistance and strength properties. The bending tensile strength of glass-ceramics decorated with the glass compositions of the invention after burning-in attain values of greater than 30 MPa. Moreover they have the additional advantage of reduced sensitivity to defects caused by contamination. Viscosity lowering

components, such as alkali, B_2O_3 , and, if necessary, alkaline earths, ZnO and F, are combined in comparatively narrow limits with oxides, which participate in the formation of the glass network, especially SiO_2 , Al_2O_3 , and if necessary with reduced amounts of TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , SnO_2 , Bi_2O_3 or P_2O_5 .

The sum total amount of the alkali oxides should be between 1 and 10% by weight in the glass composition of the invention. The addition of alkali is required in order to achieve the desired low burn-in temperature. Besides the viscosity lowering effect the alkalis are also responsible to a large measure for the shiny appearance of the applied decorative layer. Higher alkali content diminishes the acid resistance of the applied layer. Also higher alkali content has a negative effect on the strength of the coated glass-ceramics. The Li_2O and Na_2O content should be limited to 5% by weight each. The K_2O content must be kept under 2% by weight. K_2O is beneficial for the adherence of the applied decorative coating, but less effective in regard to lowering of the viscosity. Particularly a high K_2O content has a negative effect of the strength of the decorated ceramics. Thus preferably the Li_2O should be from 1 to 4% by weight and the Na_2O from 0 to 3% by weight, while the total alkali oxide content should be from 2 to 7% by weight.

The B_2O_3 content in the glass compositions of the invention is between 15 to 27% by weight. The B_2O_3 addition is required to stabilize the glass melt in regard to undesirable devitrification. The B_2O_3 lowers the viscosity of the glass and allows the burning-in at lower temperatures. The B_2O_3 influences the appearance in a positive manner. The acid resistance of the coating deteriorates with a B_2O_3 content higher than 27% by weight. A content of B_2O_3 lower than 15% by weight leads to poor viscosity properties. Especially good properties are obtained when the glass composition contains from 15 to 23% by weight.

SiO_2 and Al_2O_3 are the main ingredients of the glass compositions of the invention. SiO_2 as a network former is responsible for the stability, the chemical resistance and the strength. The SiO_2 content is between 43 and 58% by weight. A higher SiO_2 content is not beneficial because of its viscosity raising action and prevents the smooth flow of the layer during its burning-in. An SiO_2 content less than 43% by weight reduces the acid resistance to much. An SiO_2 content between 48 and 57% by weight which is particularly beneficial for the strength of the decorated glass-ceramic is preferred. An Al_2O_3 content between 10 and 20% by weight provides stability to the glass and improves the wear-resistance and strength of the decorated glass-ceramics. A higher content than 20% by weight however increases the viscosity impermissibly and the shiny appearance deteriorates. An Al_2O_3 content less than 10% by weight leads to insufficient strength values. Especially good properties are obtained with the glass composition according to the invention has an Al_2O_3 content between 14 and 19% by weight.

Additives of alkaline earth oxides assist the viscosity lowering action of the alkalis. A maximum of 3% by weight MgO , a maximum of 4% by weight CaO and a maximum of 4% by weight SrO and BaO each are permitted as additives. When the stated upper limits are exceeded, the acid resistance and strength deteriorate in an impermissible manner. Preferably the sum total amount of the alkaline earths present amounts to from 1 to 9% by weight.

The glass composition can contain up to a maximum of 4 % by weight ZnO to improve the viscosity properties and wear-resistance. A higher content of ZnO leads to a deterioration of the strength.

Sb_2O_3 -additives are permitted up to 2% by weight and provide adherence properties to the decorative coating. Larger amounts are toxicologically undesirable and reduce the acid resistance.

The glass can also contain TiO_2 between 0 to 3% by weight to improve the acid resistance. Larger amounts of TiO_2 impair the stability of the glass. ZrO_2 can be contained in amounts up to 4% by weight, preferably up to 3% by weight. The chemical resistance to alkali and strength of the decorated glass-ceramics is improved by ZrO_2 -additives. Larger amounts of ZrO_2 reduce the wear-resistance and endanger the stability of the glass to devitrification.

The glass can contain additional fluorine additives in amounts of up to 3% by weight, preferably up to 2% by weight. The addition of fluorine reduces the viscosity and thus the firing temperature. Fluorine ions replace the corresponding amount of oxygen anion in the glass network. A larger amount of fluorine reduces the acid resistance of the glass. Also Bi_2O_3 , La_2O_3 , SnO_2 , and P_2O_5 can be present as additives in the glass. The maximum amount of the individual oxides should not exceed 3% by weight. Several of these oxides can be used together, but the sum of the amounts of these oxides should not exceed 5% by weight. SnO_2 additives improve the chemical stability but lead to an increase in the viscosity. Bi_2O_3 , La_2O_3 and P_2O_5 improve the fusability, but higher contents endanger however the vitrification stability and the chemical resistance.

Glass powder made from the glass composition according to the invention can be mixed without difficulty with one or more inorganic pigments up to about 30% by weight of the pigment and then used to make colored coatings, enamels and/or decorations. Inorganic materials, which are substantially stable in regard to their composition at the burning-in temperature, are used as the inorganic pigments. Colored oxides can be added which dissolve in the glass to provide a color, however the glazes can be colored in themselves.

The glass compositions according to the invention are first homogeneously melted and a glass powder with an average grain size of $<10 \mu m$, preferably $<5 \mu m$, is then made by grinding the glass formed from the melt. The glass-ceramic to be decorated is then coated starting with the glass powder so obtained, if necessary after addition of suitable inorganic pigments. Generally during the coating known methods are used, such as, e.g., dipping, spraying, screen printing and so forth. The processing occurs with addition of organic auxiliary substances and/or suspension agents. For example, the powder is mixed with a screen printing oil during screen printing, the paste is homogenized with a three roll mill and then applied in a direct screen printing or after a metachromotype process (indirect screen printing). Alternatively mixing with thermoplastic auxiliary substances permits screen printing with heating. Layers are obtained whose thickness is between 2 and $9 \mu m$, after burning-in on the glass-ceramics to be decorated. The glass-ceramics to be decorated are advantageously present in a glassy initial state. The burning-in of the glaze and/or enamel layers is preferably performed during the crystallization processes. The compo-

sition of the glass-ceramics to be coated and the crystallization process are described in the literature, e.g. in European Patent Document EP 220 333 B1. The crystallization occurs in temperature ranges for 800 to 950° C. and 900 to 1200° C. respectively according to whether high quartz or keatite solid solution crystals should be present as the main crystalline phase. A nuclei formation step at temperatures of from 650 to 800° C. is performed prior to crystallization in order to obtain sufficient crystal density. Especially good properties of the glass-ceramics made from the glass compositions according to the invention are obtained when glass compositions are selected whose transformation, softening and processing temperatures are clearly higher than the current state of the art glass compositions. Thus the transformation temperatures (T_g) are from 450 to 650° C., especially from 490 to 590° C., the softening temperature (E_w) is from 600 to 850° C., especially from 640 to 800° C., and the processing temperatures (V_A) are from 880 to 1150° C., especially from 900 to 1120° C. The thermal expansion coefficient α is $3.5 \times 10^{-6}/K$ to $7 \times 10^{-6}/K$, preferably from $4 \times 10^{-6}/K$ to $6 \times 10^{-6}/K$, between 20 to 300° C. The comparatively high temperatures for T_g , E_w and V_A provides beneficial improvements in the thermal resistance of the decorating coating. After 75 hours at 670° C. practically no visual color changes occur.

Glass-ceramic substrate decorative coatings were made with the glass compositions according to the invention, which correspond to the current PbO- and CdO-containing glasses in regard to appearance and wear-resistance. The glass compositions according to the invention are even better than the conventional PbO- and CdO-containing glasses in regard to heat resistance and defect insensitivity. The outstanding adherence properties of the glasses of the invention, in spite of the very large difference in the thermal expansion of the decorative coating and the glass-ceramic substrate, are particularly advantageous. The glasses of the invention also have good chemical resistance and the glass-ceramics coated with them have great strength. Glass-ceramic products whose surface is completely covered by a

decoration made with the glass compositions of the invention have a bending tensile strength greater than 30 MPa after burn-in. No peeling off of the decorative layer from the glass ceramics occurs with the larger layer thicknesses, e.g. up to 9 μm , even with a temperature shock, whereby the large thermal expansion difference between the decorative coating and glass-ceramic is tolerated. This good adherence is retained for comparatively longer times in practical applications, connected with extreme temperature changes. The chemical resistance and here especially the resistance to acids is advantageous in comparison to the current lead-free compositions. The strength of the glass-ceramic articles coated with the glass compositions according to the invention is especially clearly improved for heavy decorative layering in contrast to the current lead-free compositions.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The objects, features and advantages of the invention will be explained in more detail with the aid of the following examples, with reference to the following figures:

FIG. 1 is an SEM-cross-section of Pb-free and K- and Ca-containing decorative glass composition Nr. 16 of the examples below baked on an LAS glass-ceramic article; and

FIG. 2 is a graphical illustration showing the relationship of intensity to sputter depth for a Li-, Ca- and K-SIMS depth profile of the decorative glass of FIG. 1.

EXAMPLE

Table 1 contains 16 examples of glass compositions with the amounts of the various ingredients expressed in weight% together with measured properties of each composition, which characterize the viscosity, including the transformation temperature (T_g in °C.), the processing temperature (V_A in °C.), the thermal expansion coefficient (in $10^{-6}/K$ between 200 and 300° C. and the density in g/cm^3 . Examples 15 and 16 fall outside of the composition ranges for the compositions according to the invention and are thus comparative examples.

TABLE I

GLASS COMPOSITIONS AND PROPERTIES																
Glass #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Li ₂ O	3.1	2.0	4.0	4.0	2.0	3.5	3.0	3.0	3.1	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0	—	2.8
Na ₂ O	1.0	3.0	—	3.0	4.0	0.5	0.5	1.0	—	1.5	0.5	1.0	—	—	1.6	1.8
K ₂ O	1.0	—	1.5	0.0	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—	—	7.2	12.0
MgO	0.4	—	—	1.0	1.0	1.0	1.8	1.5	1.7	0.4	1.0	1.5	1.5	1.5	—	—
CaO	—	—	2.0	2.0	2.0	—	1.0	1.6	2.0	—	1.0	2.0	1.5	2.0	3.6	4.5
SiO	1.0	2.0	—	—	—	0.5	1.8	2.0	2.3	—	—	—	2.0	2.0	—	—
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.7	3.0	1.0	—	—	—	—
ZnO	1.4	2.0	—	2.0	—	1.5	1.4	2.0	2.2	1.0	1.0	2.0	2.0	2.2	1.5	—
B ₂ O ₃	17.5	22.5	24.5	19.0	19.0	23.0	17.2	17.0	16.7	17.3	17.0	17.5	17.0	16.8	24.4	21.8
Al ₂ O ₃	17.5	11.5	11.0	12.5	19.0	18.0	17.5	17.7	16.6	17.1	17.0	16.0	17.0	15.5	17.5	7.5
La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
Bi ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—
SiO ₂	54.0	53.0	55.0	55.0	51.0	50.0	53.7	53.2	54.0	52.0	53.3	53.0	52.0	53.0	42.2	49.6
TiO ₂	1.9	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	1.4	—	—	1.9	—	—	—	—	—	—
ZrO ₂	1.2	—	—	0.5	—	—	0.7	1.0	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	—
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
Sb ₂ O ₃	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—	1.3	—	—	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.0	—	1.0	1.0	—	—
T_g (° C.)	525	497	507	509	533	515	561	561	578	529	509	539	523	523	541	507

TABLE I-continued

GLASS COMPOSITIONS AND PROPERTIES																
Glass #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
E _w (° C.)	781	679	660	655	741	706	760	745	755	765	732	724	730	716	762	629
V _A (° C.)	1049	978	923	914	1062	1021	1069	1060	1064	1081	1076	1024	1062	1027	1069	828
α (10 ⁻⁶ /K)	4.58	4.95	4.89	5.65	5.18	4.73	4.37	4.67	4.41	4.86	4.42	4.68	4.30	4.44	5.89	8.17
Density, g/cm ³	2.341	2.347	2.289	2.396	2.335	2.301	2.378	2.398	2.408	2.399	2.370	2.414	2.378	2.440	2.343	*

*not determined

The glasses according to examples 1 to 16 were ground to powders with an average grain size of from 1 to 3 μm . The powder so obtained is mixed with inorganic pigments according to Table 2 and worked up to a screen printing paste by addition of screen printing oil in a pine oil base. Viscosities between 1 and 5 Pa.s were measured with a Brookfield-Rheometer. Initial glasses (according to EP 220 333 B1) convertible to glass-ceramics with the pastes so obtained were printed. The screen printing performed provided both different decorative examples and printed test patterns covering the entire surface. A screen of mesh size 150 T was used. The coatings were burned in a continuous manufacturing oven or a laboratory oven. The crystallization of the initial glass into a glass-ceramic produced a glass-ceramic with high quartz as the crystalline phase in the case of test runs 1 to 16 or with keatite solid solution crystals as the crystalline phase in the case of test runs 17 to 20. The maximum temperatures reached during burning-in or baking are tabulated in Table 2. The coatings have a layer thickness of about 4 μm after burning-in and crystallization. The measured properties are tabulated in Table 2. The adherence strength is tested for a decorative test pattern that completely covers the surface. The burned-in decorative layer is pressed on a strip of transparent adhesive film (Tesafilem® Type 104, from Beiersdorf). The strip is rubbed firmly and then torn away. After that a decision is made regarding how many particles from the coating adhere to the strip. The value 0 means that no particles adhere to the strip, the value 1 means that only a few particles adhere to the strip, which is not critical for practical applications, the value 2 means a larger number of particles adhere to the strip, the value 3 means the decorative layer is removed by the strip.

The acid resistance is measured according to a similar scheme using visual color changes. The value 0 means no detectable reaction, the value 1 means very slight reaction, not critical, the value 2 means notable reaction, the value 3 means extensive reaction and the value 4 means a complete change of the decorative coating. The test was performed

with 4% acetic acid at its boiling temperature for 4 hr. This test method provides a comparatively strong attack in order to be able to state that the articles meet the highest requirements for acid resistance.

The strength is tested in a 100×100 mm decorative test pattern with a printed completely covering central 50×50 square shape. The bending tensile strength was measured according to the twin ring method (DIN 52300, Part 5). The bending tensile strength was measured for at least 12 test patterns for each coating. The average values for the twelve are tabulated in Table 2.

The measured values in Table 2 show that the glass compositions according to the invention have both good adherence strength, good acid resistance and comparatively high bending tensile strength (>30 MPa). This combination is not achieved with the comparative compositions. The named properties approach those of PbO- and/or CdO-containing glazes and enamels. However the compositions according to the invention have clearly improved defect insensitivity and heat resistance in comparison to them. Also appearance, wear behavior, resistance to basic cleaning agents and cleaning properties show according to known standard methods that the glass compositions according to the invention are outstanding substitutes for the PbO- and CdO-containing glasses.

A scanning electron micrograph (SEM) of the region between the decorative glass coating on a glass-ceramic was taken to show the structure of the transitional region between the coating and the glass-ceramic. This SEM-cross-section is shown in FIG. 1 for the Pb-free, K- and Ca-containing decorative glass Nr. 16. The test sample was etched to show the difference between the crystalline and glass regions. The etching was performed with 0.2% HF for 10 sec.

A corresponding SIMS depth profile for Li, Ca and K was also taken of the same test sample of FIG. 1. This SIMS depth profile in FIG. 2 clearly shows that the K is clearly enriched while Ca is only weakly increased.

TABLE II

		PREPARATION AND PROPERTIES OF GLAZES AND ENAMELS																			
Test #	Glass #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Pigment added, % by weight		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Burn-in temp- erature, ° C.		885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	885	1100	1100	1100	1100
adherence		0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
strength																					
acid resistance, 4%, acetic acid		0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	2	0	3	0	0	0	1	0
Bending strength, MPa		34	35	33	35	33	33	33	33	32	37	41	39	39	50	27	21	67	62	92	93

The inorganic pigments used in table in the compositions of the invention include the following: white TiO₂ pigment, RKB-6, from Bayer ("w1" in Table 2 above); white TiO₂ pigment, RM 461, from Cookson-Matthey ("w2"); blue RM 670, from Cookson-Matthey ("blu" in Table 2 above); black RM 658, from Cookson-Matthey ("bla" in Table 2 above); brown, Spinell, 26456, from Cerdec ("brn" in Table 2 above).

The disclosure of German Patent Application 197 21 737.0 of May 24, 1997 is hereby explicitly incorporated by reference. This German Patent Application discloses the same invention as described herein and claimed in the claims appended hereinbelow and is the basis for a claim of priority for the instant invention under 35 U.S.C. 119.

While the invention has been illustrated and described as embodied in lead-free and cadmium-free glass compositions for glazing, enameling and decorating glass or glass-ceramics, it is not intended to be limited to the details shown, since various modifications and changes may be made without departing in any way from the spirit of the present invention.

Without further analysis, the foregoing will so fully reveal the gist of the present invention that others can, by applying current knowledge, readily adapt it for various applications without omitting features that, from the standpoint of prior art, fairly constitute essential characteristics of the generic or specific aspects of this invention.

What is claimed is new and is set forth in the following appended claims:

We claim:

1. A lead-free and cadmium-free glass composition for glazing, enameling and decorating glass or glass-ceramics containing high quartz and/or keatite solid solution crystals as principal crystalline phases after crystallization and having a thermal expansion coefficient of less than $2 \times 10^{-6}/K$ at temperatures between 20 and 700°C., wherein the glass composition contains Li₂O, 0 to 5% by weight; Na₂O, 0 to 5% by weight; K₂O, less than 2% by weight; MgO, 0 to 3% by weight; CaO, 0 to 4% by weight; SrO, 0 to 4% by weight; BaO, 0 to 4% by weight; ZnO, 0 to 4% by weight; B₂O₃, 15 to 27% by weight; Al₂O₃, 10 to 20% by weight; SiO₂, 43 to 58% by weight; TiO₂, 0 to 3% by weight; ZrO₂, 0 to 4% by weight; Sb₂O₃, 0 to 2% by weight; F, 0 to 3% by weight in exchange for oxygen and up to 30% by weight of at least one inorganic pigment resistant to a burning-in temperature on the glass or the glass-ceramics; and

wherein a sum total amount of the Li₂O, Na₂O and K₂O present is from 1 to 10% by weight;

whereby an average bending tensile strength of a glass-ceramics article completely coated with said glass composition is greater than 30 MPa after burning or baking the glass composition into the glass-ceramics article.

2. The lead-free and cadmium-free glass composition as defined in claim 1, containing from 1 to 4% by weight of the

Li₂O; from 0 to 3% by weight of the Na₂O; less than 2% by weight of the K₂O; from 0 to 3% by weight of the MgO; from 0 to 3% by weight of the CaO; from 0 to 4% by weight of the SrO; from 0 to 3% by weight of the BaO; from 0 to 3% by weight of the ZnO; from 15 to 23% by weight of the B₂O₃; from 14 to 19% by weight of the Al₂O₃; from 48 to 57% by weight of the SiO₂; from 0 to 3% by weight of the TiO₂ and from 0 to 3% by weight of the ZrO₂, from 0 to 1% by weight of the Sb₂O₃ and the F is 0 to 2% by weight in exchange for oxygen; and

wherein a sum total amount of the MgO, CaO, SrO and BaO present is from 1 to 9% by weight; and

wherein the sum total amount of the Li₂O, Na₂O, K₂O present is from 2 to 7% by weight.

3. The glass composition as defined in claim 1, containing up to 3% by weight of each of one or more of Bi₂O₃, La₂O₃, SnO₂ and P₂O₅, but wherein a sum total amount of said Bi₂O₃, La₂O₃, SnO₂ and P₂O₅ present is less than 5% by weight.

4. The glass composition as defined in claim 3, wherein a sum total amount of the MgO, CaO, SrO and BaO present is from 1 to 7% by weight, a sum total amount of the Li₂O, Na₂O, K₂O and F present is from 2 to 7% by weight and a sum total amount of the Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Bi₂O₃, La₂O₃, SnO₂ and P₂O₅ present is 64 to 75% by weight.

5. The glass composition as defined in claim 1, having a transformation temperature (T_g) from 450° C. to 650° C., a softening temperature (E_w) from 600° C. to 850° C., a processing temperature (V_A) from 880° C. to 1150° C. and a thermal expansion coefficient (α) of 3.5×10^{-6} to $7 \times 10^{-6}/K$ between 20° C. to 300° C.

6. The glass composition as defined in claim 5, wherein said thermal expansion coefficient is from $4 \times 10^{-6}/K$ to $6 \times 10^{-6}/K$, said transformation temperature is from 490° C. to 590° C., said processing temperature is from 900° C. to 1120° C. and said softening temperature is from 640° C. to 800° C.

7. The glass composition as defined in claim 1, comprising a powder with a grain size of less than 10 μm.

8. The glass composition as defined in claim 7, wherein said grain size is less than 5 μm.

9. The glass composition as define in claim 1, wherein a layer thickness thereof on the glass-ceramic article after the burning-in is less than 9 μm.

10. The glass composition as define in claim 1, wherein a layer thickness thereof on the glass-ceramic article after the burning-in is from 2 to 7 μm.

11. A process of making a glazed, enameled or decorated glass-ceramic article, said process comprising burning-in the glazed layer, the enameled layer or the decorated layer made with the glass composition as defined in claim 1 together during a crystallization process for the glass-ceramic article.

* * * * *